

# **Gyorshűtéssel, mechanikus ötvözéssel, illetve nagy deformációval előállított nanokristályos anyagok mikroszerkezete, termikus és mechanikai tulajdonságai**

## **1. Gyorshűtéssel előállított tömbi amorf ötvözetek**

### *1.1. Zr alapú tömbi amorf ötvözetek[8,68,78] :*

Zr<sub>50</sub>Ti<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>12</sub>Ni<sub>8</sub> tömbi amorf ötvözet termikus és mechanikai tulajdonságainak vizsgálata során megállapítottuk, hogy az első kristályosodási lépésben a metastabil Zr<sub>2</sub>Ni vegyületfázis, a második lépcsőben a Zr<sub>2</sub>Cu(Ni, Al) képződik. Feltérképeztük az ötvözet üvegesedési hőmérséklet körüli mechanikai viselkedését, s vizsgáltuk az alkalmazott feszültség és a deformáció-sebesség hatását a newtoni/nem-newtoni deformációs átmenetre. Megállapítottuk, hogy a newtoni viselkedés, amikor a viszkozitás csak a hőmérséklettől függ, s a deformációs sebességtől nem, csak egy szűk hőmérséklet tartományban teljesül. Végeztünk feszültség „ugratások” méréseket, melyekből az amorf anyagban megjelenő, ill. annihilálódó szabad-térfogatok kinetikájáról kapunk információt.

Zr<sub>44</sub>Ti<sub>11</sub>Cu<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>25</sub> összetételű, (Liquid Metal LM-1B típusú) tömbi amorf ötvözet felhasználásával vizsgáltuk a részleges kristályosodás hatását a magashőmérsékleti deformációs folyamatokra. Mikroszerkezeti (röntgen diffrakciós és TEM) vizsgálataink eredményeit kaloriméteres mérésekkel kombinálva meghatároztuk a kristályosodási folyamat szakaszainak hőmérséklet és időfüggését. Ez lehetővé tette a hőkezelések során kiváló stabil ill. metastabil kristályos fázisok szemcseméret-eloszlásának és mennyiségének befolyásolását. Hőmérsékletmodulált differenciális pásztázó kaloriméteres (TM-DSC) mérések alapján nagy pontossággal meghatároztuk a vizsgált minta T<sub>g</sub> üvegesedési hőmérsékletét.

A magashőmérsékleti mechanikai tulajdonságok vizsgálatára a benyomódási kúszásvizsgálatot alkalmaztuk. Az eredményeket összehasonlítottuk a szokásos magashőmérsékleti kúszási vizsgálatok (egytengelyű nyújtás, illetve összenyomás) eredményeivel, s igazoltuk a benyomódási kúszásvizsgálatok használhatóságát tömbi amorf ötvözetekre. Az üvegesedési hőmérséklet közelében hőkezelt amorf anyagban megjelenő metastabil, majd további hőkezelés során képződő stabil nanoméretű kristályos fázisok 10-20...-100%-os hányada mellett meghatároztuk az alakítás aktivációs energiáját.

A 680 K körül végzett kúszásmérések alatt nanoszemcsés metastabil kvázikristályos szemcsék nukleálódtak. A kb. 100 nm-es kvázikristályos szemcsék belső szubszemcse-szerkezettel rendelkeznek, ahol a szubszemcsék mérete 10-20 nm. A nano-kvázikristályos fázis hatását az anyag kúszási viselkedésére izotermikus benyomódási mérésekkel vizsgáltuk. A keletkezett kvázikristályos fázis mennyiségének (a teljes ötvözetbeli hányadának) változását kaloriméteres méréseink alapján határoztuk meg. Ezen kaloriméteres kristályosodási adatokkal jó egyezést mutattak a TEM vizsgálatok alapján becsülhető kristályos hányadok. Megállapítottuk, hogy a kvázikristályos fázis jelentős hatással van a kúszási tulajdonságokra, hiszen 20%-os térfogathányad mellett az anyag viszkozitása kb. kétszeresére növekedett. A viszkozitás és a kvázikristályos térfogathányad között egyszerű összefüggést találtunk, ahol a viszkozitás reciproka lineárisan csökken a térfogathányad növekedésével. Ezt az összefüggést adja az a modellszámítás is, amelyben az anyagot olyan kompozitként kezeljük, ahol a kvázikristályos szemcsék végtelen nagy viszkozitással rendelkeznek a véges viszkozitású amorf mátrixban. Megállapítottuk továbbá, hogy az amorf komponens viszkozitása csökkent a kvázikristályos hányad növekedésével, amit az amorf fázis Be tartalmának feldúsulásával magyarázhatunk.

## 1.2. MgCuY tömbi amorf ötvözet [17]

Mg<sub>60</sub>Cu<sub>30</sub>Y<sub>10</sub> tömbi amorf ötvözet DSC és mélységérzékeny ultramikro- és nanokeményesség mérésekkel történő vizsgálatával megállapítottuk, hogy az alacsony hőmérsékleti alakíthatóság növelhető részleges kristályosítással. Képlékeny instabilitást figyeltünk meg az amorf, sőt még a jelentős kristályos hányadot tartalmazó hőkezelt mintákban is, ami deformációs sávok kialakulásával kapcsolatos.

## 1.3. Cu-Zr-Ti tömbi amorf ötvözetek [31, 35, 59, 60, 81]

Vizsgáltuk a nagy túlhűtött-olvadék tartománnyal rendelkező Cu<sub>60</sub>Zr<sub>X</sub>Ti<sub>40-X</sub> (X=15,20,22,25,30) amorf ötvözet rendszer kristályosodási folyamatait és termikus stabilitását. DSC mérésekkel bizonyítottuk az üvegátmenetet az ötvözetekben. A kristályosodás 3 lépcsőben megy végbe az X=15 ötvözetben, míg a többiben csak két exoterm részfolyamatot észleltünk. Az első kristályosodási folyamat az amorf ötvözetekhez képest szokatlanul nagy (kb. 4eV) aktiválási energiát mutat, valamint a kristályosodási folyamat kinetikája lecsengő jellegű. Következtetéseink szerint ennek oka az amorf ötvözetben közvetlenül az üveg lágyulása során azonnal képződő igen kis szemcseméretű, metastabil kristályos fázis, amely az első kristályosodási folyamat során megnő, illetve átalakul. A metastabil fázis megjelenését irodalmi adatok is megerősítették. A kiinduló ötvözet így igen érzékeny mind termikus, mind mechanikai behatásokra és már kis perturbációk hatására átbillen metastabil állapotba, amely állapot viszont nagy stabilitással rendelkezik és ez okozza az ötvözet(család) kedvező termikus és mechanikai tulajdonságait. Ezen metastabil fázis azonosítására több egymásnak többé-kevésbé ellentmondó vizsgálati eredményt publikáltak az elmúlt években. Ezen eredmények koherens értelmezését végeztük el és rámutattunk, hogy a Cu és a Zr nagy keveredési entalpiája képes egy rendezett L<sub>12</sub> szerkezetű metastabil Cu<sub>3</sub>(Zr,Ti) fázis képződésének elősegítésére, amely a korábbi kísérleti eredményekkel is összhangban van. Szabadentalpia számításaink alapján a Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> amorf ötvözet szétesése egy kis rácsparaméterű rendezett metastabil fázis képződése közben megy végbe a Cu és Zr atomok preferált keveredése következtében. A korábbi vizsgálati eredményekkel összhangban valószínűsíthető, hogy ez a fázis az L<sub>12</sub> Cu<sub>3</sub>(Zr,Ti), amelynek szerepe van a lassan hűtött, tömbi Cu<sub>60</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>10</sub> amorf ötvözet plasztikus viselkedésében is.

Eredményeink szerint az ötvözetrendszerben a legelőnyösebb üvegtulajdonságokkal a Cu<sub>60</sub>Zr<sub>22</sub>Ti<sub>18</sub> összetétel rendelkezik, ezért részletes mechanikai és mikroszerkezeti vizsgálatokat ezen az összetételén végeztünk. Megmutattuk, hogy a rendszer termikusan stabil a kristályosodással szemben, ami előnyös a felhasználhatóság szempontjából. Röntgen-diffrakcióval és transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével azt állapítottuk meg, hogy a gyorsított szalag nanokompozit jellegű, az amorf mátrixban kis mennyiségben metastabil nanokristályos kiválások találhatók. A kristályosodás a mintában inhomogén módon megy végbe. A mechanikai tulajdonságok nagymértékben javulnak, ha izoterm hőkezelésekkel növeljük a kristályos térfogati hányadot.

## 2. Kristályos és amorf állapotok közötti átmenet nagy képlékeny alakítás, illetve ionbesugárzás hatására

A kristályos és amorf fázisok közötti átmenet deformáció, termikus kezelés, vagy nagyenergiás ionokkal történő besugárzás hatására is megtörténhet. Kísérleteink megmutatták, hogy mechanikai hatásra kristályos kiinduló anyag amorfizálódhat, illetve a fordított folyamat is lehetséges, melynek során amorf kiinduló anyag kristályosba alakul át. Kristályos Cu<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub> összetételű mintákat HPT (nagy nyomáson történő csavarás) alakítás hatásának vetettük alá. Ezen nagymértékű képlékeny alakítás után a mintákban a csavarás tengelyétől mért távolság függvényében vizsgálható a deformáció hatása a kiindulási kristályos fázis amorfizációjára. A deformált mintában pásztázó elektronmikroszkóppal megfigyelt mikroszerkezet a minta közepén

(ahol a deformáció viszonylag kicsi) a kiindulási kétfázisú szerkezetet mutatja, majd a minta pereme felé a kétfázisú szerkezet mikronos skálán homogénné válik és amorf tartalmú nanokristályos tartomány jelenik meg [60]. A mechanikai hatásra történő amorfizáció fordított folyamata a nagy deformáció hatására bekövetkező kristályosodás. Ennek a folyamatnak a vizsgálatára nagy nyomású csavarásnak tettünk ki amorf  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$  mintákat. A deformáció hatására nanokristályos fázisok képződését figyeltük meg a minta felületén, valamint nagyintenzitású szinkrotron sugárzással (grenoble-i ESRF ID11, HD71 projekt) a minta belsejében bizonyos deformáció tartományban. Összehasonlításként végeztünk nagydeformációs HPT illetve szabadvégű csavaró vizsgálatokat a nagy stabilitású LM-1B típusú Zr-alapú tömbi amorf mintákon. Az egytengelyű feszültségek hatására rövid plaszticitási tartományt követve rideg törést mutató ötvözetek nagy nyomáson zárt térfogatban jelentős képlékeny alakításra képesek észrevehető szerkezeti változások nélkül.

Hasonló nagydeformációs és amorfizációs vizsgálatokat végeztünk és végzünk Al-Ni-Ce (Co) mintákon is [55,57,80].  $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$  amorf ötvözetben kimutattuk, hogy a termikus hatásokra lineáris felfűtés mellett képződő kristályos fáziselegy és a HPT deformáció keltette kristályosodás terméke egymástól eltérnek. Deformáció hatására csak az fcc szerkezetű Al fázis jelenik meg, míg termikus kristályosításkor  $\alpha\text{-Al}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  és egy nem azonosított Co tartalmú fázis keletkezik. Ezzel megerősítettük a fémüvegekben deformáció hatására létrejövő kristályos fázisok atermális képződését, továbbá kimutattuk a deformáció hatására képződő fázis nyomás függetlenségét. Megkíséreltük a fordított utat,  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Ce}_5\text{Co}_2$  ötvözet szilárdfázisú ötvözését kristályos összetevőkből golyós malomban őrléssel. Bár a keletkezett nanokristályos ötvözetekben észleltünk diszpergált állapotú amorf hányadot, teljes amorfizációt, vagy összefüggő nagykiterjedésű amorf tartományt nem tudtunk elérni.

A nagyenergiás ionbesugárzás ( $E > 1$  MeV/nukleon) hatására a kristályos szigetelők és félvezetők egy jelentős része amorfizálódik. Azokban az anyagokban, amelyekben a nyomok visszakristályosodása számottevő, de nem teljes, nanokristályos szerkezet jöhet létre. Elemeztük az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  végzett kísérleteket és kimutattuk, hogy a nagy ionfluensek esetén kialakuló amorf-kristályos határfelület olyan mélységben alakul ki, ahol az ionok által leadott energia éppen elegendő az anyag lokális megolvasztásához. A félvezető és optikai elemeken nagyenergiás ionokkal keltett porlasztást a felületi nanoszerkezetek kialakítása egyik lehetséges módszerének tekintik. Kimutattuk, hogy az amorf és egykristályos  $\text{SiO}_2$  esetében a termikus aktiválás a porlasztás mechanizmusa, megállapítottuk a folyamat jellegzetességeit és eljárást dolgoztunk ki az aktiválási energia meghatározására. Az eredmények nagymértékben megváltoztathatják a porlasztásról kialakult képet [39].

Anizotróp magashőmérsékleti szupravezető anyagokon szisztematikus besugárzásokat végzünk a dubnai EAI-ben a normális irányában és rá merőlegesen. A nyomok méretéből információ nyerhető a nyomkeltés mechanizmusára vonatkozóan [64].  $\text{TeO}_2$  és  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  egykristályokon ionbesugárzással keltett halmok méreteloszlását vizsgáljuk AFM módszerrel. Egy másik kísérletben fém-szigetelő rendszeren végzünk ionokkal kiváltott inelasztikus keveredés méréseket [65].

### ***3. Tiszta fémek és ötvözetek viselkedése extrém nagy deformációk során***

Az extrém nagy képlékeny alakítások három leggyakrabban alkalmazott módszere a golyósörlés, a könyöksajtolás (Equal Channel Angular Pressing, ECAP) és a nagy nyomás alatti csavarás (High Pressure Torsion, HPT). Vizsgálataink során mindhárom módszert alkalmaztuk, a HPT deformált anyagokkal kapcsolatos eredményekről az előző fejezetben írtunk.

### **3.1. Nagytisztaságú fcc fémek**

Nagyfelbontású XRD analízis segítségével megmutattuk, hogy tiszta alumíniumban golyósórlés hatására a mikroszerkezet homogenizálásával párhuzamosan a rácshibák sűrűsége telítésbe megy. Kalorimetriai mérések azt igazolták, hogy az olvadáspont a szemcseméret reciprokával skálázik. Többszöri olvasztás során azt tapasztaltuk, hogy az olvadáspont csak kis mértékben nő, míg az átlagos szemcseméret alig változik, ami azt jelenti, hogy az Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> szemcsehatárok szerkezete változatlan marad az olvadás és újabb megszilárdulás során. Az ezzel párhuzamosan bekövetkező röntgenvonal-keskenyedés azt igazolta, hogy a nanoszemcsék belsejében léteznek rácshibák (diszlokációk), amik felelősek a deformációs vonalszélesedésért [32].

Különböző tiszta fcc fémekre (Al, Cu, Au és Ni) meghatároztuk a szobahőmérsékleti folyáshatár könyöksajtolással (ECAP) elérhető maximális értékét. Megállapítottuk, hogy a maximális folyáshatárt a nyírási modulus mellett az anyag olvadáspontja határozza meg. Ez azzal magyarázható, hogy a finomszemcsés anyagokban elérhető maximális diszlokációsűrűséget már szobahőmérsékleten is jelentősen befolyásolja a nemkonzervatív diszlokációmozgás által kontrollált diszlokáció annihiláció.

A nagy deformációs eljárásokkal előállított finomszemcsés szerkezetek mechanikai tulajdonságaival kapcsolatosan az irodalomban jelenleg is sok a nyitott kérdés. Vitatott, hogy milyen mechanizmussal megy végbe az ultra-finomszemcsés szerkezetek plasztikus deformációja. Elméleti számolásokban és különböző kísérleti tapasztalatok értelmezésében ellentétes feltételezések vannak arra vonatkozóan, hogy alacsony ( $T < 0.3T_m$ ) hőmérsékleteken a szemcsehatár csúszás-e a fő deformáció-mechanizmus. Újabban, dinamikus keménységmérésekkel, illetve az atomi erő mikroszkóp (AFM) segítségével – az irodalomban elsőként – kimutattuk a szemcsehatár-csúszás közvetlen kísérleti bizonyítékát egy ECAP technikával előállított, finomszemcsés Al mintában. Kimutattuk, hogy a mikroszerkezet kialakulása nagymértékben függ az ECAP deformáció módjától [6, 27, 47, 48, 49, 67].

A szokásos egytengelyű nyújtási vizsgálatok tartományát az ECAP deformáció tartományával kiegészítve egy új fenomenologikus összefüggést javasoltunk az alakítási keményedés leírására. Ez a kísérleti eredményeink szerint széles deformációs tartományban érvényes feszültség–deformáció függvény speciális esetként magában foglalja a gyakran használt empirikus Hollomon-, és Voce-féle formulák főbb tulajdonságait. Az új egyenlet érvényességét numerikus számításokkal is alátámasztottuk a plasztikus deformáció főbb mikro-mechanizmusainak a figyelembevételével. Az új formula segítségével is egyértelműen megkülönböztethetők az alacsony és magas hőmérsékleti plasztikus deformációs tartományok, továbbá a stacionárius kúszás is tárgyalható, így az erre jellemző paraméterek meghatározhatók [6, 10, 27, 49, 67].

### **3.2. Al-alapú ötvözetek – plasztikus instabilitások és ECAP**

Különböző ötvöző-koncentrációjú Al-Mg ötvözetek plasztikus tulajdonságait vizsgálva kimutattuk, hogy míg a Mg adalék globális szilárdságnövelő hatását az oldott atomfelhőnek a diszlokációkkal való hosszú távolságú kölcsönhatása (Labusch and Nabarro mechanizmus) határozza meg, az ötvözetekben tapasztalható ún. Portevin-Le Châtelier (PLC) effektus néven ismert plasztikus instabilitásokra jellemző lokális feszültség-leeséseket inkább a diszlokációk és szomszédos oldott atomok kölcsönhatása (Friedel mechanizmus) okozza. Ez arra is vezet, hogy egy kritikus oldott koncentráció alatt az instabilitás nem lép fel [1, 5, 30, 26, 74].

Az Al-Mg szilárdoldatos ötvözetek mikroszerkezeti vizsgálatában végzett TEM és röntgen diffrakciós mérések eredményei azt mutatják, hogy az oldott Mg atomoknak erős fékező hatásuk van az ötvözet dinamikus megújulására. A lassabb megújulási folyamatoknak nemcsak a plasztikus

deformáció elején van szilárdságnövelő hatásuk, hanem széles deformáció tartományban jelentősen megnövelik a diszlokáció-sűrűséget és ezzel a diszlokáció - oldott atom kölcsönhatást, így a folyásfeszültséget is [10,36,50,53,70].

Nemesíthető AlZnMg és AlZnMgCu ötvözetek kiválások és diszlokációs mikroszerkezetének sajátosságait vizsgáltuk mechanikai, TEM, XRD, pozitron annihiláció és a National Institute for Materials Science-ben (NIMS, Tsukuba, Japán) háromdimenziós atomszondás térion mikroszkópos (3D atom probe field ion microscopic - 3DAPFIM) mérésekkel. Mind mechanikai, mind szerkezeti vizsgálatok eredményei arra utalnak, hogy a viszonylag kis mennyiségű Cu adalék nagymértékben megnöveli a homogenizálás, illetve edzés során keletkezett vakancia és/vagy vakancia-klaszterek sűrűségét az Al-Zn-Mg ötvözetrendszerben. A megnövelt vakanciasűrűség a későbbi kiválási folyamatokat nagymértékben befolyásolja, jelentősen meghatározva az anyag szilárdságát [4,7,54].

A tútelített Al-Zn-Mg ötvözetek esetében az ECAP módszer alkalmazásával kb. 0.5  $\mu\text{m}$ -es szemcseméretű szerkezet állítható elő. Mechanikai és mikro-szerkezeti vizsgálatok azt mutatják, hogy ECAP során a deformációval bevitt nagymennyiségű diszlokáció nagymértékben elősegíti a durva kiválások heterogén képződését, ami – a finom szemcsés szerkezet ellenére – nem javítja az anyag szilárdságát [72]. Oldó hőkezelt és befagyasztott Al-Zn-Mg-Zr és Al-Zn-Mg-Cu összetételű tútelített szilárdoldatokban magashőmérsékleti (473 K) ECAP során kiválások mikroszerkezet alakult ki. Mindkét ötvözetben a szemcseméret 8 ECAP átnyomás után ~300-500 nm-re finomodott, míg a diszlokációsűrűség kb.  $3 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  értékre növekedett. Az ECAP hatására finom eloszlású, gömb alakú, 20-30 nm szemcseméretű  $\eta$  (MgZn<sub>2</sub>) kiválások keletkeztek. Az ECAP eljárással deformált Al-Zn-Mg-Zr és Al-Zn-Mg-Cu ötvözetek kiválások mikroszerkezetét összehasonlítottuk ugyanazon a hőmérsékleten és ugyanannyi ideig öregített minta mikroszerkezetével. A röntgendiffrakciós, elektronmikroszkópos és kaloriméteres vizsgálatok azt mutatták, hogy az ECAP elősegítette a kiválások kialakulását, mivel a deformáció során keletkezett diszlokációk környezetében könnyebb a nukleáció. A deformáció nélkül öregített ötvözetben nagy mennyiségben nemegyensúlyi fázisokat (GP zóna és  $\eta'$  kiválás) is megfigyeltünk, míg az ECAP eljárással deformált mintában már csak egyensúlyi  $\eta$  kiválásokat detektáltunk. Az ECAP módszer jelentős hatással van a kiválások alakjára is. Az öregítés során kialakult  $\eta$  kiválások hosszúkás rúd alakúak, míg az ECAP-pal alakított mintában kizárólag gömb alakú kiválások vannak, amit a diszlokációmozgás okozta felaprózódással magyarázhatunk. Az ECAP eljárással alakított Al-Zn-Mg-Zr és Al-Zn-Mg-Cu kiválások ötvözetek esetén a diszlokációsűrűségből valamint a kiválások méretéből és távolságából kiszámított folyáshatár jó egyezést mutatott a mechanikai mérésből kapottal. A mesterségesen öregített Al-Zn-Mg-Cu ötvözet folyáshatára nagyobb volt, mint az ugyanezen a hőmérsékleten ECAP módszerrel deformált mintáé, amit azzal magyarázhatunk, hogy a nemegyensúlyi GP zónáknak nagyobb a szilárdságnövelő hatása, mint az egyensúlyi  $\eta$  kiválásoké [63,73].

### **3.3. Tiszta Mg és Mg-alapú ötvözetek ECAP deformációja**

Tiszta Mg-on és Mg alapú ötvözeteken is vizsgáltuk az ECAP deformáció hatását és a deformáció mechanizmusait. Eredményeink értelmezéséhez szükséges volt a polikristályos Mg-ban, illetve AZ91 típusú MgAlZn ötvözetben a deformáció részletes vizsgálatára, ugyanis a Mg hexagonális rácsában három különböző csúszási rendszer, és az ikresedés is szerepet játszik a képlékeny alakváltozásban, és a négyféle mechanizmus járuléka az alakítási hőmérséklettel lényegesen változik. Magas hőmérsékleten könnyöksajtolással deformált hexagonális szerkezetű Mg ötvözetet (AZ91) különböző hőmérsékleteken egytengelyű nyújtással alakítottuk és vonalprofil analízissel meghatároztuk a diszlokációk Burgers-vektorának eloszlását. Megállapítottuk, hogy alacsony hőmérsékletű deformáció hatására döntően a legkisebb Burgers-vektorú és ezért energetikailag legkedvezőbb  $\langle a \rangle$  típusú diszlokációk keletkeztek. Magas hőmérsékleten ezzel szemben a  $\langle c+a \rangle$

típusú diszlokációk csúszása is jelentősen hozzájárul a deformációhoz. Az AZ91 ötvözet mechanikai viselkedését különböző hőmérsékleteken összehasonlítottuk az ECAP előtt és után. Alacsony hőmérsékleten, ahol a dinamikus megújulási folyamatok még nem jelentősek, a nagyobb diszlokáció sűrűség miatt az ECAP módszerrel deformált minta szilárdsága nagyobb mint a kiindulási anyagé (ECAP-pal nem deformált). Ugyanakkor magas hőmérsékleten az ECAP eljárással alakított minta kisebb szilárdsággal és nagyobb alakíthatósággal rendelkezik, mint a kiindulási anyag. Ennek az az oka, hogy a magas hőmérsékletű ECAP során az AZ91 ötvözetben rúd alakú kiválások keletkeznek, amelyek széttöredeznek az ECAP deformáció hatására, így magas hőmérsékleten nem akadályozzák a diszlokációk annihilálódását (jó alakíthatóság). A kiindulási anyag magas hőmérsékletű nyújtása során ezek a kiválások szintén kialakulnak és hosszúkás rúd alakjuk miatt hatékonyan akadályozzák a diszlokáció szerkezet megújulását, kisebb nyújthatóságot eredményezve [3, 18,19,20,21].

A nagy képlékeny alakítással történő szemcsefinomítás egy alkalmazásaként vizsgálatokat kezdtünk nemzetközi együttműködésben Mg és  $MgH_2$  alapú nanokristályos porok ill. ötvözeteken a hidrogéntárolási tulajdonságok javítására. A nanokristályos anyagok előállítása a tanszékünkön található vibrációs golyósmalommal védőgáz alatt történik. A nanokristályos porokhoz második lépésben különböző fémoxid katalizátorokat ( $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ) őrlünk, ezáltal egy nanokompozit szerkezet keletkezik. TEM, SEM, XRD, XRD vonalprofilanalízis segítségével tanulmányoztuk az így előállított minták mikroszerkezetét. Megállapítható, hogy mind mikronos, mind nanométeres skálán történik egy felaprózódás. A golyósőrölt porok H-tároló képességét, ill. a H-abszorpcióját/deszorpcióját a külföldi partnerekkel együtt vizsgáltuk termogravimetria és az ún. PCI (pressure-composition-isotherms) technika segítségével. Azt tapasztaltuk, hogy az abszorpció/deszorpció sebessége elsősorban a mikroszerkezettel van kapcsolatban. Létezik egy optimális őrlési idő, ahol a kinetika a lehető legjobb. Ezzel szemben a katalizátornak sokkal nagyobb szerepe van a megkötött H mennyiségében, mivel elősegíti a  $H_2$  molekulák disszociációját. Megmutattuk, hogy a nanokristályos  $MgH_2$  porok mikroszerkezetének abszorpció/deszorpció ciklus során bekövetkező változásai több folyamat együttes hatásaként értelmezhető. A Mg porok esetén szokásosan alkalmazott  $\sim 300^\circ C$  abszorpciós hőmérséklet hatására a mikroszerkezetben elsőként szemcsedurulás ( $10nm \rightarrow 20nm$ ) homogenizáció megy végbe. A ciklusszám növelésével azonban - meglepő módon - nagy számban jelennek meg újra 10 nm alatti szemcsék, amit egyrészt az irodalomban ismert „shrinking core” modell segítségével, másrészt a megváltozott abszorpciós/deszorpciós időskálával magyaráztunk [28, 34, 69, 79].

#### 4. Kompozitok

A *részecske erősítésű kompozitok* részütemában alumíniumoxid részecskékkel erősített  $MgAlLi$  ötvözet mátrixú és 6061  $AlMgSi$  ötvözet mátrixú mintákat vizsgáltunk. A  $MgAlLi$  mátrixú mintasorozaton DSC kaloriméteres és mikrokeménység méréseket végeztünk [18]. A 6061 mátrixú anyag három dimenziós mikroszerkezetét szinkrotron mellett végzett röntgen tomográfiával határoztuk meg. Ezen eredményekből kiindulva a kompozit minta deformációs viselkedésére vonatkozó mérési eredményeinket végeelem modellezéssel kapott szimulációs görbékkel vetjük össze [14]. Új egyrészecske modellt dolgoztunk ki szemcsés kompozitok deformációjának leírására.  $Al-20\% Al_2O_3$  kompozitban mikrotomográfiával meghatároztuk az egyedi szemcsék alakját és lokális térfogati hányadát. A valódi szerkezet ismeretében a lehető legpontosabb geometriát valósítjuk meg az egyrészecske modellben, miáltal lehetőség nyílik az átlagtér modell és a kísérlet összehasonlítására. Korábbi irodalmi modellek a valódi háromdimenziós szerkezet ismeretének hiányában erre nem voltak alkalmasak. Az átlagtérelmélet mintegy 14%-os hibával közelíti meg a valóságot. Pontosabb egyezéshez sokkal időigényesebb többrészecske modelleket szükséges alkalmazni, amelyek már 7%-os hibán belül közelítik meg a kísérleti adatokat.

Gyémánt–SiC kompozitot állítottunk elő gyémánt- és szilíciumpor szinterelésével nagy nyomáson (8 GPa) és magas hőmérsékleten (2073-2273 K). Az eljárás során a szilícium megolvad és a gyémánt szemcsék közötti üregekbe szivárog. A gyémánt szemcsék felületén SiC szemcsék nukleálódnak. A szinterelés eredményeként nanokristályos gyémánt–SiC kompozitot kaptunk függetlenül attól, hogy mikroszemcsés vagy nanoszemcsés porokból indultunk ki. A nanoszemcsés (30-50 nm) kiindulási porokat alkalmazva mind a gyémánt, mind pedig a SiC fázis szemcsemérete kisebb és a diszlokáció sűrűség nagyobb, mint mikroszemcsés porok (1-60 mikrométer) esetén. Ennek ellenére a mikrométerű porból előállított minták keménysége jóval nagyobb, mint a nanoszemcsés porból szinterelt mintáké. Ennek az az oka, hogy a nanoszemcsés porból szinterelt minták porozitása nagyobb, mint a mikroszemcsésé. A szinterelés során az olvadt Si a gyémánt szemcsék közötti csatornákon keresztül jut a távolabbi üregekbe. A nanoszemcsés porban ezek a csatornák szűkebbek, ami nagyobb maradó porozitáshoz vezet. A porozitás csökkenthető a kiindulási nanoporok gondosabb keverésével és a szinterelési hőmérséklet növelésével. Ugyanakkor a szinterelési hőmérséklet növelésével a kompozit két fázisának szemcsemérete növekszik és a diszlokáció sűrűség csökken a megújulás miatt, ami a keménység csökkenéséhez vezethet [25, 52].

A *kompozitok* témájához kapcsolódik a különböző alumínium ötvözetekből, illetve  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlMgSi}$  kompozitból készült fémhabok mechanikai tulajdonságainak vizsgálata is. A vizsgálatok célja a hab anyagának, átlagos sűrűségének és a cellaméret eloszlás hatásának tanulmányozása. A vizsgálatokat a hagyományosabb (nem kompozit alapú) habokon kezdtük és az eddigieknél részletesebb mikroszerkezeti leírást javasoltunk a deformációs folyamat leírására [2, 13, 15, 16]. Kockaváz szerkezetű, különböző méretű cellákból álló habmodellt konstruáltunk, melynek segítségével megadható adott cellaméret-eloszlású hab összenyomási platófeszültsége a deformáció függvényében. A modell segítségével egyenletes, vagy más egyszerű, folytonos cellaméret-eloszlást feltételezve a platófeszültség a deformáció analitikus függvényeként fejezhető ki; mért cellaméret-eloszlás esetén a feszültség-deformáció görbe numerikusan számítható. A kapott összefüggések nyitott cellás esetben egy, zárt cellás esetben lényegében két illesztési paramétert tartalmaznak. A platófeszültséget kiszámítottuk kis és nagy relatív sűrűségű, nyitott és zárt cellás habokra is. Az eddigi modellekkel szemben, ahol a platófeszültséget konstans értékkel közelítették, ezzel a modellel a mért cellaeloszlást alkalmazva a platófeszültség akár 50%-os deformációig is leírható.

Alporas és Metcomb fémhabok összenyomás és benyomódás során fellépő deformációs folyamatainak vizsgálatára akusztikus emisszió méréseket is végeztünk. Megmutattuk, hogy a benyomódás során mért akusztikus emisszió aktivitás alkalmas a fémhab deformációs folyamatainak vizsgálatára. Megfelelő benyomófej-átmérő esetén ugyanis a benyomófej alatti kis térfogatú deformációs zónában keletkezett jel diszkrét. A mérés során a felfutási idő szerint két fajta AE jelalakot különböztethető meg, amely alapvetően két különböző deformációs mechanizmusra utal: egyfelől törésre, illetve repedések terjedésére, másfelől képlékeny folyásra. A deformációs mechanizmusok a hab anyagának összetétele függvényében is változnak [11, 12, 76].

Különböző relatív sűrűségű fémhabok benyomódási tulajdonságait vizsgáltuk röntgentomográfiával és végeelem szimulációval. Mindkét módszer azt mutatta, hogy a deformáció a benyomófej alatti térfogatban a cellák összeroppanással, a deformációs zóna határfelületén többnyire a cellafalak kihajlásával megy végbe, míg a deformációs zónától egy cellaátmérőnél távolabb lévő cellák nem szenvednek maradó alakváltozást. A benyomódás során a keletkezett deformációs zóna alakja a tomográf képek alapján gömbszelettel közelíthető, amelynek mérete a végeelem szimulációk tanúsága szerint függ a benyomófej sugarától, a benyomódási mélységtől és a hab relatív sűrűségétől, mely kapcsolat egyszerű analitikus kifejezés segítségével jól leírható.

Modellanyagként különböző cellaméretű és cellafal anyagú fémhabokat készítettünk sóra öntéssel. A deformációs tulajdonságokat húzás és összenyomás során akusztikus emisszió

segítségével vizsgáltuk. A nyújtási vizsgálatok során azt tapasztaltuk, hogy nagy (kb. 3,5 mm-es) cellaméretnél főként a cellaszerkezet határozza meg a fémhab viselkedését; a cellafal anyaga másodlagos. Kisebb cellaméretnél (kb. 1,5 mm) a helyzet fordított: a fémhab deformációs tulajdonságait leginkább a hab cellaéleinek anyaga, mikroszerkezete határozza meg. Összenyomás esetén elsődlegesen a cellafal anyagának deformációs tulajdonságai határozzák meg a fémhab viselkedését. A kísérletek azt sugallják, hogy ridegen törő cellaél esetén a cellaszerkezet hatása nem jelentős – ellentétben a képlékenyen deformálódó habokkal. Ezzel az összefüggéssel a szakirodalomban található ellentmondások feloldhatók. Összenyomás során a deformáció lokalizálódott, úgynevezett deformációs sávokban ment végbe. A mért akusztikus emissziós eseményszám görbék segítségével ezen deformációs sávok keletkezése nyomon követhetővé vált [13, 75, 76].

## 5. Inverz Hall-Petch viselkedés

Chokshi, Rosen, Karch és Gleiter 1989-ben jelentették meg azt a cikket, amelyben azt állították, hogy az általuk vizsgált Cu minták szilárdsága, a korábbi tapasztalatokkal egyezésben, monoton növekszik a szemcseméret csökkenésével, ámde csupán egy kritikus szemcseméret értékig. Ugyanitt szerzők azt állították, hogy a szemcseméretet ezen kritikus értéknél tovább csökkentve a minták szilárdsága csökkenést mutatott. A jelenség azóta az u.n. "fordított Hall-Petch viselkedés" néven vonult be az irodalomba. Számtalan vizsgálat követte Chokshi és munkatársai felfedezését, amelyek egy része megerősítette, másik részük pedig cáfolta a jelenség meglétét. A mai napig nem sikerült eldönteni, hogy a jelenség valódi-e vagy csak művi effektus, amit a minták nem megfelelő elkészítése és a mennyiségek rossz definíciója okoz.

Al alapú Al-Mg ötvözet sorozatot készítettünk golyós malomban történő őrléssel. Az őrleményt szobahőmérsékleten kicsiny korongokká sajtoltuk. Megállapítottuk, hogy a korongok tömörsége jobb volt mint 0.99. A korongokon megmértük a krisztallitméretet és a diszlokáció sűrűséget a röntgen vonal profil analízis módszerével és a szilárdságot a mikrokeményység mérés módszerével. Vizsgálataink azt mutatják, hogy 50 és 14 nm közötti tartományban, ebben az ötvözet rendszerben nem lép fel a fordított Hall-Petch viselkedés [36].

Kereskedelmi tisztaságú titánban [Commercial Purity Ti (CP Ti)] megvizsgáltuk a szemcseméretet és szemcseméret eloszlást a deformáció függvényében. A deformációt többszörös könyöksajtolással végeztük,  $\varepsilon \approx 8$  deformációig. Mind a röntgen vonal profil analízis módszerével mind transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatokkal azt kaptuk, hogy az átlagos szemcseméret már  $\varepsilon \approx 1$  deformáció érték után lecsökken mintegy 30-40 nm-re, miközben a diszlokációsűrűség monoton növekszik  $\varepsilon \approx 8$  deformáció értékig és eléri a  $10^{16} \text{ m}^{-2}$ , igen magas értéket. Eközben az anyag szilárdsága is monoton növekszik. Ugy tűnik, hogy Ti esetében, legalább is 30-40 nm átlagos szemcseméret értékig nem lép fel a fordított Hall-Petch effektus jelensége [38, 61, 62].

Nagy tisztaságú Cu-ban megvizsgáltuk a szemcseméretet és szemcseméret eloszlást a deformáció függvényében. A deformációt többszörös könyöksajtolással végeztük,  $\varepsilon \approx 8$  deformációig. A röntgen vonal profil analízis módszerével megállapítottuk, hogy az átlagos szubszemcseméret már  $\varepsilon \approx 1$  deformáció érték után eléri a mintegy 50-60 nm értéket és nem változik a további deformáció során. A diszlokációsűrűség ezzel szemben kis mértékben ugyan, de monoton növekszik  $\varepsilon \approx 8$  deformáció értékig és eléri a  $2,6 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ , viszonylag magas értéket. Eközben az anyag szilárdsága is kis mértékben, ugyanakkor monoton növekszik. Ugy tűnik, hogy Cu esetében, legalább is 50-60 nm átlagos szemcseméret értékig nem lép fel a fordított Hall-Petch effektus jelensége [44, 45, 55].



Kidolgoztuk azt az új módszert, amely lehetővé teszi, hogy meghatározzuk rétegződési hibák és ikerhatárok sűrűségét diszlokációk és szemcseméret hatás együttes jelenlétében [46]. Elméleti eredményekre alapozott numerikus eljárásokkal szisztematikusan megvizsgáltuk a rétegződési hibák, illetve ikerhatárok hatását a röntgen diffraktogramokra *fcc* szerkezetű anyagokban. A kapott eredmények alapján kiegészítettük az eddigi numerikus módszereinket a rétegződési hibák és a diszlokáció szerkezet egyidejű vizsgálata céljából. Megmutattuk, hogy nanokristályos illetve szubmikron szemcseméretű Cu anyagokban az ikerképződés akkor válik a deformációs mechanizmus szempontjából jelentőssé, ha a krisztallitméret, illetve a szubszemcse méret kisebb, mintegy 40-50 nanométernél. Az ennél nagyobb szemcse- illetve krisztallitméretű Cu mintákban az ikerhatárok sűrűsége mérési hibán belül zérusnak adódott, igen jó egyezésben az elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményeivel. Elképzelhető, hogy a fordított Hall-Petch viselkedés éppen annak a következménye, hogy mintegy 40 nm szemcseméret alatt a képlékeny deformáció nem teljes, hanem parciális diszlokációk mozgása révén megy végbe. 40 nm szemcseméret alatt a parciális diszlokációk szerepe folyamatosan növekszik a szemcseméret csökkenésével, ami a keménység csökkenésében nyilvánul meg [41,42,66].

## **Záró megjegyzések**

Az előzőekben röviden áttekintett eredmények és publikációk nagyszámú nemzetközi és hazai együttműködésre támaszkodva jöttek létre. A beszámolóban nem minden esetben említettük meg az együttműködő partnerintézményeket, (a publikációkban természetesen megtalálhatók), azonban ezen együttműködések a kutatás eredményessége szempontjából alapvetően fontosak voltak. Minden együttműködő partnerünknek köszönetet mondunk.

Az eredményeket és publikációkat áttekintve örömmel állapítjuk meg, hogy számos fiatal is sikerült bevonnunk a kutatásba. A jelen kutatási periódusban ehhez a témához kapcsolódva 3 doktori értekezés került megvédésre az Anyagfizikai Tanszéken (Máthis, Shapaan, Kádár), további 4 doktorandusz társszerzőnk (Fátay, Nyilas, Ribárik, Schiller) disszertációja közvetlenül benyújtás előtt áll, az utánpótlás is látszik már két korábban TDK-s, majd diplomandusz, jelenleg doktorandusz hallgatónk (Henits, Hóbor ) személyében.